

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Juli 2004 (01.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/055119 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09C 1/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013943

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Dezember 2003 (09.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 59 301.9 17. Dezember 2002 (17.12.2002) DE
103 02 589.8 22. Januar 2003 (22.01.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter
Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RÜGER, Reinhold
[DE/DE]; Schillerstrasse 11, 63322 Rödermark (DE).
AMBROSIUS, Klaus [DE/DE]; Am Schloss Stockau
13, 64807 Dieburg (DE). MATHIAS, Marcus [DE/DE];
Bleichstrasse 4A, 64579 Gernsheim (DE). KNISS,
Helge, Bettina [DE/DE]; Rudolf-Diesel-Strasse 15, 64331
Weiterstadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SILVERY WHITE INTERFERENCE PIGMENTS HAVING A HIGH LUSTER AND BASED ON TRANSPARENT
SUBSTRATE LAMINAE

(54) Bezeichnung: SILBERWEISSE INTERFERENZPIGMENTE MIT HOHEM GLANZ AUF DER BASIS VON TRANSPAREN-
TENTEN SUBSTRATPLÄTTCHEN

(57) Abstract: The invention relates to interference pigments based on coated lamellar substrates, which are characterized in that they contain: A) a layer made of SiO₂ with a layer thickness ranging from 5 to 350 nm; B) a high refractive coating having a refraction index $n > 1.8$ and/or; C) an interference system comprised of alternating high refractive and low refractive layers, and optionally contains; D) an outer protective layer. The invention also relates to the use of these pigments in paints, lacquers, automobile paints, powder paints, printing inks, security inks, plastics, ceramic materials, glasses, paper, in toners for electrophotographic printing processes, in seeds, in greenhouse films and tarpaulins, as absorbers during the laser marking of papers and plastics, and in cosmetic formulations for producing pigment pasting compounds with water, organic and/or aqueous solvents, in order produce pigment preparations and dry preparations.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Interferenzpigmente auf der Basis von beschichteten plättchenförmigen Substraten, die sich dadurch auszeichnen, dass sie A) eine Schicht aus SiO₂ mit einer Schichtdicke von 5-350 nm, B) eine hochbrechende Beschichtung mit einem Brechungsindex $n > 1,8$ und/oder C) ein Interferenzsystem bestehend aus alternierenden hoch- und niedrigbrechenden Schichten und optional D) eine äussere Schutzschicht enthalten, sowie deren Verwendung in Farben, Lacken, Automobillacken, Pulverlacken, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, keramischen Materialien, Gläsern, Papier, in Tonern für electrophotographische Druckverfahren, im Saatgut, in Gewächshausfolien und Zeltplanen, als Absorber bei der Lasermarkierung von Papier und Kunststoffen, in kosmetischen Formulierungen, zur Herstellung von Pigmentanteigungen mit Wasser, organischen und/oder wässrigen Lösemitteln, zur Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten.

WO 2004/055119 A1

**SILBERWEISSE INTERFERENZPIGMENTE MIT HOHEM GLANZ AUF DER BASIS VON
TRANSPARENTEN SUBSTRATPLÄTTCHEN**

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Interferenzpigmente auf der Basis von mehrfach beschichteten plättchenförmigen Substraten sowie deren Verwendung, u.a. in Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen und in kosmetischen Formulierungen.

10 Interferenzpigmente werden als Glanz- oder Effektpigmente in vielen Bereichen der Technik eingesetzt, insbesondere in der dekorativen Beschichtung, im Kunststoff, in Farben, Lacken, Druckfarben sowie in kosmetischen Formulierungen. Pigmente, die einen winkelabhängigen Farbwechsel zwischen mehreren Interferenzfarben zeigen, sind aufgrund ihres Farbenspiels von besonderem Interesse für Autolacke,
15 fälschungssichere Wertschriften und in der dekorativen Kosmetik.

Interferenzpigmente bestehen in der Regel aus plättchenförmigen Trägern, die mit dünnen Metalloxidschichten belegt sind. Die optische Wirkung dieser Pigmente beruht auf der gerichteten Reflexion von Licht an den
20 vorwiegend parallel ausgerichteten Plättchen. Dabei entstehen durch Reflexion des Lichtes an den Grenzflächen von Schichten mit unterschiedlichem Brechungsindex Interferenzfarben (G. Pfaff in High Performance Pigments, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2002, Kap. 7, Special Effect Pigments).

25 In der U.S. 3,331,699 werden Periglanzpigmente mit brillanten Interferenzfarben und intensivem Glitzereffekt beschrieben. Die Pigmente basieren auf Glasplättchen, die mit einer durchscheinenden hochbrechenden Metalloxidschicht beschichtet sind. Als Metalloxide kommen ZrO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 in Frage. Die Farbe der Pigmente ist dabei abhängig vom gewählten Metalloxid und von der Dicke der Metalloxidschicht. Viele Interferenzfarben von Silber über Gold, Violett, Blau und Grün lassen sich durch unterschiedliche Schichtdicken erzeugen. Die Glaszusammensetzung ist dabei
30 unkritisch für die Beschichtung mit einem Metalloxid. Damit überhaupt eine Belegung erzielt wird, ist aber die Anwesenheit eines Keimbildners, wie z.B. Zinndioxid oder Boehmit, auf der Glasoberfläche zwingend erforderlich.
35

In der WO 97/46624 werden Perlglanzpigmente beschrieben, die auf Glasplättchen basieren und mit TiO_2 oder Fe_2O_3 beschichtet sind.

5 Glänzende Pigmente werden nur dann erhalten, wenn die dünne Metallschicht auf dem Träger sehr glatt und gleichmäßig ist. In der WO 97/46624 wird ausgeführt, dass die Beschichtung stark auf dem Träger haften muss, damit es bei der Verarbeitung nicht zu Bruch und/oder Ablösung der Beschichtung kommt. Vom Anwender wird eine nicht ausreichende
10 Haftung der Metalloxidschicht auf dem Träger als mangelnde mechanische Stabilität des Pigmentes wahrgenommen, da bei mechanischer Belastung, z. B. durch Scherkräfte beim Verreiben des Pigmentes in einer kosmetischen Zubereitung auf der Haut, im Druckprozess, bei der Herstellung von Pigmentgranulaten oder beim Umpumpen in der
15 Ringleitung einer Lackierstraße der Glanz stark abnimmt. Schon ein geringer Anteil von beschädigten Pigmentteilchen verursacht eine deutliche Verschlechterung der Koloristik der Pigmentanwendung.

20 Pigmente aus U.S. 3,331,699 und WO 97/46624 können aufgrund der verwendeten Glassorten nur bei Temperaturen unterhalb von 600 °C gegläht werden. Die Temperatur von 600 °C stellt hier aber keine scharfe Grenze dar, sondern ist ein Kompromiss aus schwer zu vereinbarenden anwendungstechnischen Anforderungen.

25 Bei niedriger Temperatur geglähte Pigmente mit TiO_2 -Schichten zeigen erhöhte Photoaktivität, insbesondere bei der Einarbeitung in Kunststoffsystemen und sind für Artikel, die intensiver oder dauerhafter Licht- einwirkung ausgesetzt sind, nicht geeignet. Ursache hierfür sind die Porositäten und die großen aktiven Oberflächen der aufgefallten
30 Metalloxidschichten, die erst bei Glühtemperaturen ab 700 °C verdichten. Diese Verdichtung führt zu einer verminderten Porosität der Metalloxidschichten und gleichzeitig zu einer Erhöhung der Brechungsindices und damit zu verbesserten optischen Eigenschaften der Pigmente. Bei höheren Temperaturen werden aber die Pigmente durch die starke Erweichung der
35 Glaskerne und damit einhergehende Deformation der Plättchen sowie Bruch und/oder Ablösung der Beschichtung zerstört. Auch bei Glühtemperaturen von 600 °C und weniger kann es zu einer Verminderung

der Schichthaftung auf dem Träger kommen, wodurch die mechanische Stabilität der Pigmente beeinträchtigt wird. Solche Pigmente sind in der Praxis nur bedingt einsetzbar.

5

Aus der EP 0 753 545 B1 sind goniochromatische Glanzpigmente auf der Basis hochbrechender transparenter, nichtmetallischer plättchenförmiger Substrate bekannt, die mindestens ein Schichtpaket aus einer farblosen Beschichtung mit einer Brechzahl von $n \leq 1,8$ und einer reflektierenden, selektiv oder nichtselektiv absorbierenden Beschichtung enthalten. Geeignete Substrate, wie z.B. plättchenförmiges Eisenoxid, BiOCl , mit TiO_2 oder ZrO_2 beschichteter Glimmer, weisen einen Brechungsindex von $n \geq 2$ auf. Die goniochromatischen Glanzpigmente zeigen einen winkelabhängigen Farbwechsel zwischen mehreren intensiven Interferenzfarben und damit einen ausgeprägten Farbflop, der in vielen technischen Anwendungen von Vorteil, in dekorativen Anwendungen häufig erwünscht ist, in der großen Masse der Anwendungen von Perlglanzpigmenten jedoch nicht gewünscht wird.

10

15

20

25

30

35

Aus der WO 01/30920 sind deckende gold- und orangefarbene Interferenzpigmente bekannt, die sich dadurch auszeichnen, dass plättchenförmige Substrate mit mindestens zwei Schichtfolgen aus einer niedrigbrechenden Schicht und einer hochbrechenden Schicht aus einem Metalloxidgemisch aus Fe_2O_3 und TiO_2 belegt sind. Als Materialien für die niedrigbrechende Beschichtung werden SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{AlO}(\text{OH})$, B_2O_3 , MgF_2 , MgSiO_3 oder Gemische dieser Oxide genannt. Wesentliche Merkmale bei den Pigmenten aus der WO 01/30920 sind jedoch die Körperfarbe und das Deckvermögen durch die hohe Eigenabsorption der Mischoxidschichten. Damit sind nur deckende gold- und orangefarbene Pigmente zugänglich. Silberweiße Pigmente mit hohem Glanz sind ebenso wenig zugänglich wie hochglänzende Pigmente mit brillanten Interferenzfarben und hoher Transparenz. Besonders an silberweißen Pigmenten mit verbessertem Glanz besteht ein großer Bedarf seitens der Drucktechnik, in Kunststoffen, für Lacke und in der Kosmetik.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, silberweiße Interferenzpigmente mit hohem Glanz sowie hochglänzende Interferenzpigmente mit

brillanten Interferenzfarben zur Verfügung zu stellen, die mechanisch stabil und einfach herstellbar sind und sich durch weitere vorteilhafte Anwendungseigenschaften auszeichnen.

5

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Interferenzpigmente auf der Basis von transparenten plättchenförmigen Substraten einen verbesserten Glanz, und intensivere Farben zeigen, wenn die Plättchen mit einer ersten Schicht aus SiO_2 belegt werden, auf die dann eine hochbrechende Schicht, wie z.B. Titandioxid, Titansuboxid, Zirkonoxid, Zinnoxid, Chromoxid, Fe_2O_3 oder Fe_3O_4 , aufgebracht wird.

10

Erfindungsgemäße Pigmente mit Glasplättchen als Träger zeichnen sich gegenüber den beschichteten Glasplättchen aus dem Stand der Technik zusätzlich zu ihrem höheren Glanz noch durch ein deutlich verbessertes Glühverhalten aus. Die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente auf Basis von Glasplättchen können bei Temperaturen $> 700^\circ\text{C}$ gegläht werden, ohne dass es zu Deformationen oder zur Zerstörung der Plättchenstruktur kommt.

15

20

Die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente sind dadurch den Pigmenten aus dem Stand der Technik nicht nur hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften, wie Glanz und Farbstärke, sondern auch in ihren anwendungstechnischen Eigenschaften, wie z. B. der mechanischen Stabilität und der Photostabilität, deutlich überlegen.

25

Gegenstand der Erfindung sind daher Interferenzpigmente auf der Basis von plättchenförmigen Substraten, die sich dadurch auszeichnen, dass sie

30

(A) eine Schicht aus SiO_2 mit einer Schichtdicke von 5-350 nm,

(B) eine hochbrechende Beschichtung mit einem Brechungsindex $n > 1,8$

und/oder

35

(C) ein Interferenzsystem bestehend aus alternierenden hoch- und niedrigbrechenden Schichten

und optional

5 (D) eine äußere Schutzschicht
enthalten.

10 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der erfindungs-
gemäßen Interferenzpigmente in Farben, Lacken, insbesondere Auto-
mobillacken, Pulverlacken, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunst-
stoffen, keramischen Materialien, Gläsern, Papier, in Tonern für elektro-
15 photographische Druckverfahren, im Saatgut, in Gewächshausfolien und
Zeltplanen, als Absorber bei der Lasermarkierung von Papier und Kunst-
stoffen, in kosmetischen Formulierungen. Weiterhin sind die erfindungs-
gemäßen Pigmente auch zur Herstellung von Pigmentanteigungen mit
Wasser, organischen und/oder wässrigen Lösemitteln, Pigment-
präparationen sowie zur Herstellung von Trockenpräparaten, wie z. B.
Granulaten, Chips, Pellets, Briketts, etc., geeignet. Die Trockenpräparate
20 sind insbesondere für Druckfarben und in der Kosmetik geeignet.

Geeignete Basissubstrate für die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente
sind farblose oder selektiv oder nicht selektiv absorbierende plättchen-
förmige Substrate. Geeignete Substrate sind insbesondere Schichtsilikate
wie natürlicher und/oder synthetischer Glimmer, Talkum, Kaolin, plättchen-
25 förmige Eisen- oder Aluminiumoxide, Glas-, SiO_2 -, TiO_2 -, Graphitplättchen,
synthetische trägerfreie Plättchen, Titannitrid, Titansilicid, Liquid crystal
polymers (LCPs), holographische Pigmente, BiOCl und plättchenförmige
Mischoxide oder deren Gemische. Besonders bevorzugte Substrate sind
30 Glasplättchen, Glimmerplättchen und Al_2O_3 -Plättchen.

Insbesondere bevorzugt sind Glasplättchen aufgrund ihrer besonders
glatten Oberfläche und ihres sehr hohen Reflexionsvermögens.

35 Die Größe der Basissubstrate ist an sich nicht kritisch und kann auf den
jeweiligen Anwendungszweck abgestimmt werden. In der Regel haben die
plättchenförmigen Substrate eine Dicke zwischen 0,005 und 10 μm , ins-
besondere zwischen 0,1 und 5 μm . Die Ausdehnung in den beiden

5 anderen Bereichen beträgt üblicherweise 1-500 μm , vorzugsweise 2-300 μm und insbesondere 20-200 μm . Bevorzugte kleinere Partikelgrößen sind weiterhin solche im Bereich von 1-100 μm , insbesondere 5-60 μm und 1-15 μm .

10 Besonders bevorzugt sind Glasplättchen mit einer durchschnittlichen Dicke von $< 2 \mu\text{m}$. Dickere Plättchen können in den gängigen Druckverfahren und bei anspruchsvollen Lackierungen in der Regel nicht eingesetzt werden. Vorzugsweise besitzen die Glasplättchen Dicken von $< 1 \mu\text{m}$, insbesondere von $< 0,9 \mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt von $< 0,7 \mu\text{m}$. Insbesondere bevorzugt sind Glasplättchen mit Dicken von 0,25-0,7 μm . Der Durchmesser der Glasplättchen liegt vorzugsweise bei 5-300 μm , insbesondere bevorzugt bei 10-100 μm , ferner bei 5-60 μm . Glasplättchen mit diesen Dimensionen können z. B. nach dem in der EP 0 289 240 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

20 Die Glasplättchen können aus allen dem Fachmann bekannten Glastypeen bestehen, wie z.B. Fensterglas, C-Glas, E-Glas, ECR-Glas, Duran®-Glas, Laborgeräteglast oder optisches Glas. Insbesondere bevorzugt ist E-Glas oder ECR-Glas. Der Brechungsindex der Glasplättchen liegt vorzugsweise bei 1,45-1,80, insbesondere bei 1,50-1,70.

25 Die chemische Zusammensetzung der Glasplättchen ist aufgrund der Belegung mit einer SiO_2 -Schicht (Schicht (A)) allerdings von untergeordneter Bedeutung für die weiteren Beschichtungen und die resultierenden anwendungstechnischen Eigenschaften der Pigmente. Durch die SiO_2 -Belegung wird die Glasoberfläche vor chemischer Veränderung wie Quellung, Auslaugen von Glasbestandteilen oder
30 Auflösung in den aggressiven sauren Belegungs-lösungen geschützt.

35 Während des Glühprozesses kommt es im Fall der Glasplättchen an der Grenzfläche zwischen Glaskörper und aufgefälltem SiO_2 zu einem innigen Verbund der chemisch verwandten Materialien. Aufgrund der hohen Erweichungstemperatur gibt die aufgefällte SiO_2 -Hülle den Substraten auch beim Glühen oberhalb von 700 °C die erforderliche mechanische

Stabilität. Auch die Haftung der auf die SiO₂-Schichten folgenden hochbrechenden Beschichtung(en) ist sehr gut, auch oberhalb 700 °C.

5 Die Dicke der Schicht (A) auf dem Substrat kann in Abhängigkeit vom gewünschten Effekt in weiten Bereichen variiert werden. Die Schicht (A) weist Dicken von 5-350 nm, vorzugsweise von 5-150 nm, auf. Für die Steuerung von Glanz und Farbstärke sind Schichtdicken von 30-100 nm bevorzugt.

10 Die SiO₂-Schicht kann auch mit Rußpartikeln, anorganischen Farbpigmenten, und/oder Metallpartikeln dotiert sein, sofern diese Dotierung an Luft oder unter Inertgas bei Temperaturen > 700 °C stabil ist. Der Anteil an Dotiermittel in der SiO₂-Matrix beträgt dann 1-30 Gew.%, vorzugsweise 2-20 Gew.%, insbesondere 5-20 Gew.%.

Die hochbrechende Beschichtung (B) besteht vorzugsweise aus Metalloxiden und/oder Suboxiden.

20 Vorzugsweise besteht die Schicht (B) aus Metalloxiden, wie z. B. TiO₂, ZrO₂, SnO₂, ZnO, Ce₂O₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Cr₂O₃, CoO, Co₃O₄, VO₂, V₂O₃, NiO, ferner aus Titansuboxiden (TiO₂ teilweise reduziert mit Oxidationszahlen von < 4 bis 2 wie die niederen Oxide Ti₃O₅, Ti₂O₃ bis zu TiO), Titanoxynitriden, FeO(OH), dünnen semitransparenten Metallschichten, z. B. aus Al, Fe, Cr, Ag, Au, Pt, Pd bzw. Kombinationen davon. Die TiO₂-Schicht kann in der Rutil- oder in der Anatasmodifikation vorliegen, vorzugsweise handelt es sich um Rutilschichten. Die Herstellung von Rutil erfolgt vorzugsweise nach dem Verfahren aus der EP 0 271 767.

30 Vorzugsweise handelt es sich bei der Schicht (B) um eine Metalloxidschicht, insbesondere um TiO₂, Fe₂O₃, Fe₃O₄, SnO₂, ZrO₂ oder Cr₂O₃. Insbesondere bevorzugt ist Titandioxid.

35 Die Schicht (B) kann selbstverständlich auch aus mehreren hochbrechenden Schichten bestehen. Vorzugsweise besteht die Schicht (B) aus nur einer Schicht, ferner aus zwei Schichten.

5 Die Dicke der hochbrechenden Schichten richtet sich nach der gewünschten Interferenzfarbe. Vorzugsweise beträgt die Dicke der Schicht (B) 60-300 nm. Durch die Kombination der dünnen SiO₂-Schicht mit einer hochbrechenden Metalloxidschicht lassen sich beispielsweise Interferenzfarben von reinem Silberweiß über Gold bis zu einem intensiven Grün erhalten.

10 Auf die Schicht (B) können alternierend weitere hoch- und/oder niedrigbrechende Schichten (Schicht C) aufgebracht werden. Die Anzahl der Schichten beträgt vorzugsweise zwei, ferner drei, vier, fünf, sechs oder sieben Schichten.

15 Insbesondere Interferenzpakete bestehend aus hoch- und niedrigbrechenden Schichten auf der Schicht (B) führen zu Pigmenten mit gesteigertem Glanz und einer nochmals gesteigerten Interferenzfarbe.

20 Anstelle der Schicht (B) kann auch direkt auf die SiO₂-Schicht ein Interferenzsystem aus alternierenden hoch- und niedrigbrechenden Schichten aufgebracht werden (Schicht C).

25 Die Dicke der einzelnen Schichten mit hohem bzw. niedrigem Brechungsindex ist dabei wiederum wesentlich für die optischen Eigenschaften des Pigments. Für das erfindungsgemäße Interferenzpigment müssen die Dicken der einzelnen Schichten genau aufeinander eingestellt werden. Die Dicke der Schicht (C) beträgt 40-800 nm, vorzugsweise 60-600 nm, insbesondere 100-400 nm.

30 Als hochbrechende Schicht kommen alle Materialien in Frage, die bei der Schicht (B) aufgeführt worden sind.

35 Als farblose niedrigbrechende Materialien für die Beschichtung (C) sind vorzugsweise Metalloxide bzw. die entsprechenden Oxidhydrate, wie z.B. SiO₂, Al₂O₃, AlO(OH), B₂O₃, Verbindungen wie MgF₂, MgSiO₃ oder ein Gemisch der genannten Metalloxide, geeignet. Bei dem Interferenzsystem der Schicht (C) handelt es sich insbesondere um eine Schichtenfolge aus TiO₂-SiO₂-TiO₂.

5 Weiterhin können die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente auch eine semitransparente Metallschicht als äußere Schicht aufweisen. Derartige Beschichtungen sind z.B. aus der DE 38 25 702 A1 bekannt. Bei den Metallschichten handelt es sich vorzugsweise um Chrom- oder Aluminiumschichten mit Schichtdicken von 5-25 nm.

10 Selbstverständlich können als hochbrechende Schichten (B) und/oder (C) auch farblose hochbrechende Materialien, wie z. B. Metalloxide, insbesondere TiO_2 und ZrO_2 , verwendet werden, die mit Temperatur-stabilen absorbierenden Farbmitteln, wie z. B. rotes Eisenoxid, Thenards Blau, eingefärbt sind. Die absorbierenden Farbmittel können auch auf die hochbrechende Beschichtung als Film aufgebracht werden. Berliner Blau und Karminrot werden vorzugsweise auf die bereits kalzinierten TiO_2 - und ZrO_2 -Schichten aufgebracht. Beispiele für derartige Beschichtungen sind
15 z. B. bekannt aus der DE 23 13 332.

Besonders bevorzugte Interferenzpigmente werden nachfolgend genannt:

- 20 Glasplättchen + SiO_2 + TiO_2
Glasplättchen + SiO_2 + Fe_2O_3
Glasplättchen + SiO_2 + Fe_3O_4
Glasplättchen + SiO_2 + Cr_2O_3
25 Glasplättchen + SiO_2 + TiO_2 + Berliner Blau
Glasplättchen + SiO_2 + TiO_2 + Karminrot
Glasplättchen + SiO_2 + TiO_2 + SiO_2 + TiO_2
Glasplättchen + SiO_2 + TiO_2 + Cr
30 Glimmerplättchen + SiO_2 + TiO_2
Glimmerplättchen + SiO_2 + Fe_2O_3
Glimmerplättchen + SiO_2 + Fe_3O_4
Glimmerplättchen + SiO_2 + Cr_2O_3
Glimmerplättchen + SiO_2 + TiO_2 + Berliner Blau
35 Glimmerplättchen + SiO_2 + TiO_2 + Karminrot
Glimmerplättchen + SiO_2 + TiO_2 + SiO_2 + TiO_2
Glimmerplättchen + SiO_2 + TiO_2 + Cr

- 5
10
- Al₂O₃-Plättchen + SiO₂ + TiO₂
 - Al₂O₃-Plättchen + SiO₂ + Fe₂O₃
 - Al₂O₃-Plättchen + SiO₂ + Fe₃O₄
 - Al₂O₃-Plättchen + SiO₂ + Cr₂O₃
 - Al₂O₃-Plättchen + SiO₂ + TiO₂ + Berliner Blau
 - Al₂O₃-Plättchen + SiO₂ + TiO₂ + Karminrot
 - Al₂O₃-Plättchen + SiO₂ + SnO₂ + TiO₂ + Karminrot
 - Al₂O₃-Plättchen + SiO₂ + TiO₂ + SiO₂ + TiO₂
 - Al₂O₃-Plättchen + SiO₂ + TiO₂ + Cr

15 Unter den besonders bevorzugten Interferenzpigmenten sind die beschichteten Glasplättchen insbesondere bevorzugt, ferner die beschichteten Al₂O₃-Plättchen.

Unter hochbrechenden Beschichtungen sind Schichten mit einem Brechungsindex von > 1,8, unter niedrigbrechenden Schichten solche mit $n \leq 1,8$ zu verstehen.

20 Die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente lassen sich in der Regel relativ leicht herstellen.

25 Die Metalloxidschichten werden vorzugsweise nasschemisch aufgebracht, wobei die zur Herstellung von Perlglanzpigmenten entwickelten nass-chemischen Beschichtungsverfahren angewendet werden können.

30 Derartige Verfahren sind z.B. beschrieben in DE 14 67 468, DE 19 59 988, DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 15 191, DE 22 44, 298, DE 23 13 331, DE 15 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 343, DE 31 51 354, DE 31 51 355, DE 32 11 602, DE 32 35 017 oder auch in weiteren dem Fachmann bekannten Patentdokumenten und sonstigen Publikationen.

35 Bei der Nassbeschichtung werden die Substratpartikel in Wasser suspendiert und mit ein oder mehreren hydrolysierbaren Metallsalzen oder einer Wasserglaslösung bei einem für die Hydrolyse geeigneten pH-Wert versetzt, der so gewählt wird, dass die Metalloxide bzw. Metalloxydhydrate direkt auf den Plättchen ausgefällt werden, ohne dass es zu Nebenfällungen kommt. Der pH-Wert wird üblicherweise durch gleichzeitiges Zudosie-

ren einer Base und/oder Säure konstant gehalten. Anschließend werden die Pigmente abgetrennt, gewaschen und bei 50-150 °C für 6-18 h getrocknet und gegebenenfalls 0,5-3 h geglüht, wobei die Glüh-
temperatur im Hinblick auf die jeweils vorliegende Beschichtung optimiert werden kann. In der Regel liegen die Glüh-
temperaturen zwischen 700 und 1000 °C, vorzugsweise zwischen 700 und 900 °C. Falls gewünscht, können die Pigmente nach Aufbringen einzelner Beschichtungen abgetrennt, getrocknet und ggf. geglüht werden, um dann zur Auffällung der weiteren Schichten wieder resuspendiert zu werden.

Die Auffällung der SiO₂-Schicht auf das Substrat erfolgt in der Regel durch Zugabe einer Kalium- oder Natronwasserglas-Lösung bei einem geeigneten pH-Wert.

Weiterhin kann die Beschichtung auch in einem Wirbelbettreaktor durch Gasphasenbeschichtung erfolgen, wobei z. B. die in EP 0 045 851 und EP 0 106 235 zur Herstellung von Perlglanzpigmenten vorgeschlagenen Verfahren entsprechend angewendet werden können.

Der Farbton der Interferenzpigmente kann in sehr weiten Grenzen durch die unterschiedliche Wahl der Belegungsmengen bzw. der daraus resultierenden Schichtdicken variiert werden. Die Feinabstimmung für einen bestimmten Farbton kann über die reine Mengenwahl hinaus durch visuell oder messtechnisch kontrolliertes Anfahren der gewünschten Farbe erreicht werden.

Zur Erhöhung der Licht-, Wasser- und Wetterstabilität empfiehlt es sich häufig, in Abhängigkeit vom Einsatzgebiet, das fertige Pigment einer Nachbeschichtung oder Nachbehandlung zu unterziehen. Als Nachbeschichtungen bzw. Nachbehandlungen kommen beispielsweise die in den DE-PS 22 15 191, DE-OS 31 51 354, DE-OS 32 35 017 oder DE-OS 33 34 598 beschriebenen Verfahren in Frage. Durch diese Nachbeschichtung (Schicht D) wird die chemische und photochemische Stabilität weiter erhöht oder die Handhabung des Pigments, insbesondere die Einarbeitung in unterschiedliche Medien, erleichtert. Zur Verbesserung der Benetzbarkeit, Dispergierbarkeit und/oder Verträglichkeit mit den

5 Anwendermedien können beispielsweise funktionelle Beschichtungen aus Al_2O_3 oder ZrO_2 oder deren Gemische auf die Pigmentoberfläche aufgebracht werden. Weiterhin sind organische Nachbeschichtungen möglich, z.B. mit Silanen, wie beispielsweise beschrieben in der EP 0090259, EP 0 634 459, WO 99/57204, WO 96/32446, WO 99/57204, U.S. 5,759,255, U.S. 5,571,851, WO 01/92425 oder in J.J. Ponjeé, Philips Technical Review, Vol. 44, No. 3, 81 ff. und P.H. Harding J.C. Berg, J. Adhesion Sci. Technol. Vol. 11 No. 4, S. 471-493.

10 Gegenüber den Pigmenten aus dem Stand der Technik ohne SiO_2 -Schicht auf dem Substrat zeichnen sich die erfindungsgemäßen Pigmente durch ihre höhere Buntheit (Farbstärke C^*), ihren höheren Glanz (L-Wert) und ausgeprägte Glitzereffekte, insbesondere bei den Pigmenten auf Basis von Glas- oder Al_2O_3 -Plättchen, aus. Gegenüber den goniochromatischen Pigmenten aus der EP 0 753 545 B1 zeigen die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente keine oder nur eine geringe Winkelabhängigkeit der Farbe.

20 Gegenüber der Lehre aus WO 01/30920 ergeben sich nur für SiO_2 als Material für die erste Beschichtung des Trägers entscheidende Vorteile bezüglich Glanz und mechanischer Stabilität der erfindungsgemäßen Pigmente. Über die Offenbarung der WO 01/30920 hinaus sind mit der Erfindung silberweiße Pigmente und hochglänzende Interferenzpigmente mit brillanten Interferenzfarben, wie rot, blau oder grün, zugänglich. Die erfindungsgemäßen Pigmente lassen sich aufgrund ihrer Transparenz vorteilhaft mit Absorptionspigmenten oder Farben abmischen. Durch derartige Kombinationen lassen sich auf besonders einfache Weise ungewöhnliche Farbeindrücke erzielen.

30 Die erfindungsgemäßen Pigmente sind mit einer Vielzahl von Farbsystemen kompatibel, vorzugsweise aus dem Bereich der Lacke, Farben und Druckfarben und kosmetischen Formulierungen. Für die Herstellung der Druckfarben für, z. B. den Tiefdruck, Flexodruck, Offsetdruck, Offsetüberdrucklackierung, ist eine Vielzahl von Bindern, insbesondere wasserlösliche Typen, geeignet, wie sie z. B. von den Firmen BASF, Marabu, Pröll, Sericol, Hartmann, Gebr. Schmidt, Sicpa,

35

5 Aarberg, Siegberg, GSB-Wahl, Follmann, Ruco oder Coates Screen INKS GmbH vertrieben werden. Die Druckfarben können auf Wasserbasis oder Lösemittelbasis aufgebaut sein. Weiterhin sind die Pigmente auch für die Lasermarkierung von Papier und Kunststoffen sowie für die Anwendungen im Agrarbereich, z. B. für Gewächshausfolien, sowie z. B. für die Farbgebung von Zeltplanen, geeignet.

10 Da die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente einen starken Glanz mit intensiven Interferenzfarben und stark ausgeprägtem Glitzereffekt verbinden, lassen sich mit ihnen besonders wirksame Effekte in den verschiedenen Anwendungsmedien erzielen, z. B. in kosmetischen Formulierungen wie z. B. Nagellacken, Lippenstiften, Pressspudern, Gelen, Lotionen, Seifen, Zahnpasten, in Lacken wie z.B. Autolacken, Industrielacken und Pulverlacken sowie in Kunststoffen und in der Keramik.

20 Aufgrund des guten Skin Feelings und der sehr guten Hautadhäsion sind die erfindungsgemäßen Pigmente sowohl für Personal Care Applications, wie z. B. Body Lotions, Emulsionen, Shampoos, Seifen, etc., als auch insbesondere für die dekorative Kosmetik geeignet.

25 Es versteht sich von selbst, dass für die verschiedenen Anwendungszwecke die erfindungsgemäßen Mehrschichtpigmente auch vorteilhaft in Abmischung mit organischen Farbstoffen, organischen Pigmenten oder anderen Pigmenten, wie z.B. transparenten und deckenden Weiß-, Bunt- und Schwarzpigmenten sowie mit plättchenförmigen Eisenoxiden, organischen Pigmenten, holographischen Pigmenten, LCPs (Liquid Crystal Polymers) und herkömmlichen transparenten, bunten und schwarzen Glanzpigmenten auf der Basis von metalloxidbeschichteten Glimmer- und SiO₂-Plättchen etc. verwendet werden können. Die erfindungsgemäßen Pigmente können in jedem Verhältnis mit handelsüblichen Pigmenten und Füllern gemischt werden.

35 Als Füllstoffe sind z. B. zu nennen natürlicher und synthetischer Glimmer, Nylon Powder, reine oder gefüllte Melaminharze, Talcum, SiO₂, Gläser, Kaolin, Oxide oder Hydroxide von Aluminium, Magnesium, Calcium, Zink, BiOCl, Bariumsulfat, Calciumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat,

Kohlenstoff, sowie physikalische oder chemische Kombinationen dieser Stoffe.

5 Bezüglich der Partikelform des Füllstoffes gibt es keine Einschränkungen. Sie kann den Anforderungen gemäß z. B. plättchenförmig, sphärisch oder nadelförmig sein.

10 Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Pigmente in den Formulierungen auch mit jeder Art von kosmetischen Roh- und Hilfsstoffen kombiniert werden. Dazu gehören u.a. Öle, Fette, Wachse, Filmbildner, Konservierungsmittel und allgemein anwendungstechnische Eigenschaften bestimmende Hilfsstoffe, wie z. B. Verdicker und rheologische Zusatzstoffe
15 wie etwa Bentonite, Hektorite, Siliciumdioxide, Ca-Silicate, Gelatinen, hochmolekulare Kohlenhydrate und/oder oberflächenaktive Hilfsmittel, etc.

20 Die die erfindungsgemäßen Pigmente enthaltenden Formulierungen können dem lipophilen, hydrophilen oder hydrophoben Typ angehören. Bei heterogenen Formulierungen mit diskreten wässrigen und nichtwässrigen Phasen können die erfindungsgemäßen Pigmente in jeweils nur einer der beiden Phasen enthalten oder auch über beide Phasen verteilt sein.

25 Die pH-Werte der Formulierungen können zwischen 1 und 14, bevorzugt zwischen 2 und 11 und besonders bevorzugt zwischen 5 und 8 liegen.

30 Den Konzentrationen der erfindungsgemäßen Pigmente in der Formulierung sind keine Grenzen gesetzt. Sie können – je nach Anwendungsfall – zwischen 0,001 (rinse-off-Produkte, z. B. Duschgele) – 100 % (z. B. Glanzeffekt-Artikel für besondere Anwendungen) liegen.

35 Die erfindungsgemäßen Pigmente können weiterhin auch mit kosmetischen Wirkstoffen kombiniert werden. Geeignete Wirkstoffe sind z. B. Insect Repellents, UV A/BC-Schutzfilter (z. B. OMC, B3, MBC), Anti-Ageing-Wirkstoffe, Vitamine und deren Derivate (z. B. Vitamin A, C, E etc.), Selbstbräuner (z. B. DHA, Erytrollose u.a.) sowie weitere kosmetische Wirkstoffe wie z. B. Bisabolol, LPO, Ectoin, Emblica, Allantoin, Bioflavanoide und deren Derivate.

Die erfindungsgemäßen Pigmente sind weiterhin geeignet zur Herstellung von fließfähigen Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten, insbesondere für Druckfarben und kosmetische Anwendungen, enthaltend ein oder mehrere erfindungsgemäße Pigmente, Bindemittel und optional ein oder mehrere Additive.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch die Verwendung der Pigmente in Formulierungen wie Farben, Lacken, Automobillacken, Pulverlacken, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, keramischen Materialien, Gläsern, Papier, in Tonern für elektrophotographische Druckverfahren, im Saatgut, in Gewächshausfolien und Zeltplanen, als Absorber bei der Lasermarkierung von Papier und Kunststoffen, in kosmetischen Formulierungen, zur Herstellung von Pigmentanteigungen mit Wasser, organischen und/oder wässrigen Lösemitteln, zur Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten, wie z. B. Granulate.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern ohne sie jedoch zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1:

150 g Glasplättchen (Glas A nach Tabelle 1) mit einer mittleren Schichtdicke von 700 nm werden in 1,9 l VE-Wasser unter Rühren auf 75 °C erhitzt. Nun wird mit einer 5 %igen Salzsäure der pH-Wert der Suspension auf 7,5 eingestellt. Anschließend wird eine Natronwasserglaslösung (112 g Natronwasserglaslösung enthaltend 26,8 % SiO₂ gelöst in 112 g VE-Wasser) zugetropft, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zudosieren einer 5 %igen Salzsäure konstant bei 7,5 gehalten wird. Nach vollständiger Zugabe wird 0,5 h nachgerührt. Dann wird der pH-Wert der Suspension auf 1,8 eingestellt, 15 min nachgerührt und eine salzsaure Zinntetrachloridlösung (3 g SnCl₄ * 5 H₂O, gelöst in 15 ml 25 %iger Salzsäure und 85 ml voll entsalztem Wasser) zugetropft, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges

Zutropfen einer 32 %igen Natronlauge konstant gehalten wird. Nach vollständiger Zugabe wird 15 min nachgerührt.

5 Es folgt ein Zudosieren einer 30 %igen Titantetrachloridlösung, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 32 %igen Natronlauge konstant gehalten wird. Durch Farbmessung während des Prozesses wird die Koloristik während Herstellung des Pigments kontrolliert und der Fällungsprozess nach dem Buntton ($\text{Bunttonwinkel } \arctan b^*/a^*$)
10 gesteuert. Nach Erreichen des gewünschten Silber-Endpunktes wird 15 min nachgerührt. Das Pigment enthält 20 % gefälltes SiO_2 bezogen auf die Glasplättchen.

15 Das Produkt wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet bei 150 °C und bei > 700 °C geglüht.

20 Das fertige Pigment wird in einen handelsüblichen Nitrocellulose-Lack eingearbeitet und es werden Lackkarten angefertigt. Die Lackkarten zeigen ein sehr reines Silberweiß mit hohem Glanz.

Tabelle 1: Glaszusammensetzungen in %

Bestandteile	Glas A	Glas B
SiO_2	64	60
Al_2O_3	5	5
25 CaO	6,2	7,7
MgO	2,2	5,2
B_2O_3	5,3	6,1
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	13,5	16
30 ZnO	3,7	0
$\text{FeO/Fe}_2\text{O}_3$	0,1	0

Beispiel 2:

35 Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wird ein silberweißes Pigment hergestellt. Anstelle von Glasplättchen der Zusammensetzung A nach Tabelle 1 werden Glasplättchen gleicher Dicke und Größenverteilung

5 (20 – 200 µm) mit der Zusammensetzung B verwendet. Die Titandioxidbelegung wird zum gleichen Endpunkt wie in Beispiel 1 gefahren. Die erhaltenen Pigmente sind visuell nicht von denen aus Beispiel 1 zu unterscheiden.

Beispiele 3 - 5:

10 Nach der in Beispiel 1 angegebenen Vorschrift werden silberweiße Pigmente mit den folgenden Gewichtsanteilen SiO₂ bezogen auf die Glasplättchen hergestellt:

15 Beispiel 3: 2% SiO₂ durch Zudosierung von 11,5 g Wasserglaslösung gelöst in 11,5 g Wasser

Beispiel 4: 5% SiO₂ durch Zudosierung von 28 g Wasserglaslösung gelöst in 28 g Wasser

20 Beispiel 5: 10% SiO₂ durch Zudosierung von 56 g Wasserglaslösung, gelöst in 56 g Wasser

25 Die Titandioxidbelegungen werden zum gleichen Buntton wie bei den Versuchen 1 und 2 gefahren.

Beispiele 6 und 7: (Vergleichsbeispiele ohne erste SiO₂-Schicht)

30 150 g Glasplättchen der Zusammensetzung A nach Tabelle 1 mit einer mittleren Schichtdicke von 700 nm werden in 1,9 l VE-Wasser unter Rühren auf 75 °C erhitzt. Der pH-Wert der Suspension wird mit Salzsäure auf pH 1,8 eingestellt. Anschließend wird eine salzsaure Zinntetrachloridlösung (4,5 g SnCl₄ * 5 H₂O gelöst in 22,5 ml 25 %iger Salzsäure und 128 ml voll entsalztem Wasser) zugetropft, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 32 %igen Natronlauge konstant gehalten wird. Nach vollständiger Zugabe wird 15 min. nachgerührt. Es folgt die Zudosierung einer 30 %igen Titantetrachloridlösung, wobei der pH-Wert

35

durch gleichzeitiges Zutropfen einer 32 %igen Natronlauge konstant gehalten wird. Nach Erreichen des gewünschten Silber-Endpunktes wird 15 min nachgerührt.

5

Das Produkt wird abfiltriert, gewaschen und bei 150 °C getrocknet. Eine Probe des Pigments wird bei 600 °C (Beispiel 6), eine andere bei 700 °C (Beispiel 7) jeweils 60 Minuten geglüht.

10

Die fertigen Pigmente werden in einen handelsüblichen Nitrocellulose-Lack eingearbeitet, mit dem Lack werden Lackkarten angefertigt. Mit dem bei 600 °C geglühten Pigment zeigen die Lackkarten ein reines Silberweiß mit gutem Glanz, während im Falle des bei 700 °C geglühten Pigments der Glanz deutlich abgeschwächt ist.

15

Beispiel 8: Vergleichsbeispiel

150 g Glasplättchen der Zusammensetzung A nach Tabelle 1 mit einer mittleren Schichtdicke von 700 nm werden in 1,9 l VE-Wasser unter Rühren auf 75 °C erhitzt. Der pH-Wert wird auf 5,5 eingestellt. Unter Rühren werden bei 75 °C 180 ml einer salzsauren Aluminiumchloridlösung (18 g Aluminiumchloridhexahydrat) zugetropft, wobei der pH-Wert mit Natronlauge auf 5 gehalten wird. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 2 Stunden bei 75 °C nachgerührt. Die beschichteten Glasplättchen werden abfiltriert, gewaschen, bei 150 °C getrocknet und 30 min bei 400 °C entwässert. Nach dem Abkühlen werden die Aluminiumoxid beschichteten (ca. 5% Al₂O₃) Glasplättchen nach der in Beispiel 6 angegebenen Vorschrift mit Titandioxid zu einem silberweißen Pigment weiterverarbeitet.

20

25

30

Im Vergleich zu dem Pigment nach dem Stand der Technik aus Beispiel 6 zeigt das Pigment aus Beispiel 8 keinerlei Verbesserung des Glanzes, gegenüber den Pigmenten mit SiO₂-Schicht zeigt das Pigment einen wesentlich schwächeren Glanz.

35

Tabelle 2:

Glanzwerte L und Buntheit C* der silberweißen Pigmente aus den Beispielen 1-8, gemessen auf schwarzem Untergrund

5

10

15

Versuch	Glanzwert L	Buntwert C*
1	76	3,5
2	76	3,6
3	73	2,16
4	75	2,82
5	76	3,4
6 (Vergleich)	66	1,9
7 (Vergleich)	56	1,67
8 (Vergleich)	62	1,8

Beispiel 9: Prüfung der mechanischen Stabilität

20

25

30

Die Verreibstabilität des Pigmentes in kosmetischen Zubereitungen lässt sich in einem Praxistest prüfen. Dabei wird festgestellt, ob die mechanische Stabilität eines Pigmentes für die Verwendung z. B. in Presspuder oder Cremes ausreichend ist. Als Schnelltest hat sich die Verreibung einer Pigmentprobe mit dem Finger auf der Handfläche bewährt. Bei Schichtablösung oder Bruch der Pigmentpartikel durch das Verreiben nimmt der Glanz der Verreibung ab oder geht ganz verloren. Die Abnahme des Glanzes wird visuell beurteilt und in Stufen von 1 bis 5 bewertet, wobei Stufe 1 keine Änderung oder Zunahme des Glanzes durch das Verreiben und die Stufe 5 eine starke Abstumpfung bedeuten. Stufe 3 gilt für die Praxis als bedingt brauchbar, 4 und 5 gelten als unbrauchbar.

35

Die Pigmente aus den Beispielen 1-7 werden einem solchen Verreibtest unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt und zeigen, dass nur die erfindungsgemäßen Pigmente mit einer SiO₂-Schicht über eine ausreichende mechanische Stabilität für kosmetische Anwendungen verfügen.

Tabelle 3: Verreibstabilität

Pigment	Glassorte	SiO ₂ -Schicht	Verreibstabilität
5 Versuch 1 (Erfindung)	A	ca. 70 nm	1
Versuch 2 (Erfindung)	B	ca. 70 nm	1
Versuch 3 (Erfindung)	A	ca. 7 nm	3
Versuch 4 (Erfindung)	A	ca. 17 nm	2
Versuch 5 (Erfindung)	A	ca. 35 nm	1
10 Versuch 6 (Vergleich)	A	0	5
Versuch 7 (Vergleich)	A	0	5

Beispiel 10: (Vergleichsversuch)

15 100 g Aluminiumoxidplättchen (hergestellt nach EP 0 763 573 B1, Beispiel 2) werden in einem 5 Liter Laborreaktor in 2 Liter deionisiertem Wasser suspendiert. Unter Rühren werden bei 75 °C 200 ml einer wässrigen SnCl₄-Lösung (36 g SnCl₄ pro Liter Lösung) mit 3 ml/min zugetropft. Der pH-Wert der Suspension wird durch Zudosierung von Natronlauge bei 1,8 gehalten. Es wird noch 10 min nachgerührt, dann wird eine wässrige Titantetrachlorid-Lösung (125 g TiCl₄/Liter Lösung) mit einer Geschwindigkeit von 3 ml/min zudosiert, wobei der pH-Wert durch Zugabe von Natronlauge bei 1,7-1,9 gehalten wird. Auf diese Weise werden die Aluminiumoxidplättchen mit einer Titandioxidschicht belegt, wobei mit wachsender Schichtdicke der Titandioxidschicht zunächst eine silberweiße und dann bunte Interferenzfarben erster bis dritter Ordnung entstehen. Die Koloristik des Interferenzpigmentes wird während des Belegungsprozesses mit Hilfe einer spaltförmigen Messzelle gemessen, die mit dem Reaktor verbunden ist und durch die während der Belegung ständig Reaktionsmischung gepumpt wird. Beim Durchfluss durch den Spalt der Messkammer werden die Pigmentplättchen weitgehend parallel zur Fließrichtung ausgerichtet und dabei gegen einen schwarzen Hintergrund gemessen. Mit einer handelsüblichen Farbmesszelle CR 300 der Firma Minolta wird das nach einer Blitzbelichtung in einem Winkel reflektierte Licht gemessen. Die Messdaten werden gemäß DIN 5033 Teil 3 in CILAB-Werte umgerechnet und dargestellt. Auf diese Weise lässt sich die Koloristik des Pigmentes in jedem Stadium der Belegung bestimmen. In Abbildung 1 ist der Verlauf der

5 Koloristik der Belegung in Form des a^*/b^* -Diagramms dargestellt. In dem System repräsentieren +a-Werte rot, -a-Werte grün, +b-Werte gelb und -b-Werte blau. Die Messkurve beginnt im Koordinatennullpunkt und gibt die der Titandioxidbelegung entsprechende Interferenzfarbe wieder. Die Buntheit der Pigmente ist um so größer, je weiter der Farbart vom Koordinatennullpunkt entfernt ist.

10 Beispiel 11:

15 In dem Laborreaktor aus Beispiel 10 werden 100 g Aluminiumoxidplättchen (hergestellt nach EP 0 763 573 B1, Beispiel 2) in 1,6 Liter deionisiertem Wasser suspendiert. Der pH-Wert der Suspension wird auf 8 gestellt, anschließend wird eine Natronwasserglaslösung (190 g Natronwasserglaslösung enthaltend 26,8 % SiO_2 gelöst in 190 g VE-Wasser) zugetropft, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zudosieren einer 5 %igen Salzsäure konstant bei 8 gehalten wird. Nach vollständiger Zugabe wird 0,5 h nachgerührt. Dann wird der pH-Wert der Suspension mit 5 %iger Salzsäure auf 1,8 eingestellt, 15 min nachgerührt und eine salzsaure Zinntetrachloridlösung (4,5 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ gelöst in 22,5 ml 25 %iger Salzsäure und 128 ml voll entsalztem Wasser) zugetropft, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 32 %igen Natronlauge konstant gehalten wird. Nach vollständiger Zugabe wird 15 min nachgerührt, dann wird eine wässrige Titantetrachlorid-Lösung (125 g TiCl_4 /Liter Lösung) mit einer Geschwindigkeit von 3 ml/min zudosiert, wobei der pH-Wert durch Zugabe von Natronlauge bei 1,7-1,9 gehalten wird. Die Koloristik des Pigmentes wird während der TiO_2 -Belegung wie in Beispiel 10 gemessen. Der Vergleich zeigt, dass die erfindungsgemäßen Pigmente gegenüber Pigmenten aus dem Stand der Technik eine wesentlich bessere Buntheit („Farbstärke“) aufweisen (Abbildung 2). Zusätzlich zeigen die erfindungsgemäßen Pigmente einen wesentlich höheren Glanz.

Beispiel 12:

5 150 g Glasplättchen (Glas C nach Tabelle 4) mit einer mittleren Schicht-
dicke von 900 nm werden in 1,9 l VE-Wasser unter Rühren auf 75 °C
erhitzt. Nun wird mit einer 5 %igen Salzsäure der pH-Wert der Suspension
auf 7,5 eingestellt. Anschließend wird eine Natronwasserglaslösung (112 g
10 Natronwasserglaslösung enthaltend 26,8 % SiO₂ gelöst in 112 g VE-
Wasser) zugetropft, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zudosieren
einer 5 %igen Salzsäure konstant bei 7,5 gehalten wird. Nach vollständiger
Zugabe wird 0,5 h nachgerührt. Dann wird der pH-Wert der Suspension auf
1,8 eingestellt, 15 min nachgerührt und eine salzsaure Zinntetrachlorid-
15 lösung (3 g SnCl₄ * 5 H₂O gelöst in 15 ml 25 %iger Salzsäure und 85 ml
voll entsalztem Wasser) zugetropft, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges
Zutropfen einer 32 %igen Natronlauge konstant gehalten wird. Nach
vollständiger Zugabe wird 15 min nachgerührt.

Es folgt ein Zudosieren einer 30 %igen Titanatetrachloridlösung, wobei der
20 pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 32 %igen Natronlauge
konstant gehalten wird. Durch Farbmessung während des Prozesses wird
die Koloristik während Herstellung des Pigments kontrolliert und der
Fällungsprozess nach dem Buntton ($\text{Bunttonwinkel } \arctan b^*/a^*$)
gesteuert. Nach Erreichen des gewünschten Silber-Endpunktes wird 15
25 min nachgerührt. Das Pigment enthält 20 % gefälltes SiO₂ bezogen auf die
Glasplättchen.

Das Produkt wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet bei 150 °C und
bei > 700 °C geglüht.

30 Das fertige Pigment wird in einen handelsüblichen Nitrocellulose-Lack
eingearbeitet und es werden Lackkarten angefertigt. Die Lackkarten zeigen
ein sehr reines Silberweiß mit hohem Glanz.

Tabelle 4: Glaszusammensetzungen in %

Bestandteile	Glas C	Glas D
SiO ₂	65,7	64,8
Al ₂ O ₃	4,0	4,9
CaO	5,9	5,6
MgO	1,9	1,7
B ₂ O ₃	5,4	4,2
Na ₂ O + K ₂ O	12,7	14,7
ZnO	4,3	3,9
FeO/Fe ₂ O ₃	0,1	0,2

Beispiel 13:

Nach dem in Beispiel 12 beschriebenen Verfahren wird ein silberweißes Pigment hergestellt. An Stelle von Glasplättchen der Zusammensetzung C nach Tabelle 4 werden Glasplättchen gleicher Dicke und Größenverteilung (20 – 200 µm) mit der Zusammensetzung D verwendet. Die Titandioxidbelegung wird zum gleichen Endpunkt wie in Beispiel 12 gefahren. Die erhaltenen Pigmente sind visuell nicht von denen aus Beispiel 12 zu unterscheiden.

Beispiele 14 - 16:

Nach der in Beispiel 12 angegebenen Vorschrift werden silberweiße Pigmente mit den folgenden Gewichtsanteilen SiO₂ bezogen auf die Glasplättchen hergestellt:

Beispiel 14: 2% SiO₂ durch Zudosierung von 11,5 g Wasserglaslösung gelöst in 11,5 g Wasser

Beispiel 15: 5% SiO₂ durch Zudosierung von 28 g Wasserglaslösung gelöst in 28 g Wasser

Beispiel 16: 10% SiO₂ durch Zudosierung von 56 g Wasserglaslösung, gelöst in 56 g Wasser

5 Die Titandioxidbelegungen werden zum gleichen Buntton wie bei den Beispielen 12 und 13 gefahren.

Beispiele 17 und 18: (Vergleichsbeispiele ohne erste SiO₂-Schicht)

10 150 g Glasplättchen der Zusammensetzung C nach Tabelle 4 mit einer mittleren Schichtdicke von 900 nm werden in 1,9 l VE-Wasser unter Rühren auf 75 °C erhitzt. Der pH-Wert der Suspension wird mit Salzsäure auf pH 1,8 eingestellt. Anschließend wird eine salzsaure Zinntetrachlorid-

15 lösung (4,5 g SnCl₄ * 5 H₂O gelöst in 22,5 ml 25 %iger Salzsäure und 128 ml voll entsalztem Wasser) zugetropft, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 32 %igen Natronlauge konstant gehalten wird. Nach vollständiger Zugabe wird 15 min. nachgerührt. Es folgt die Zudosierung einer 30 %igen Titantetrachloridlösung, wobei der pH-Wert

20 durch gleichzeitiges Zutropfen einer 32 %igen Natronlauge konstant gehalten wird. Nach Erreichen des gewünschten Silber-Endpunktes wird 15 min nachgerührt.

25 Das Produkt wird abfiltriert, gewaschen und bei 150 °C getrocknet. Eine Probe des Pigments wird bei 600 °C (Beispiel 17), eine andere bei 700 °C (Beispiel 18) jeweils 60 Minuten geglüht

30 Die fertigen Pigmente werden in einen handelsüblichen Nitrocellulose-Lack eingearbeitet, mit dem Lack werden Lackkarten angefertigt. Mit dem bei 600 °C geglühten Pigment zeigen die Lackkarten ein reines Silberweiß mit gutem Glanz, während im Falle des bei 700 °C geglühten Pigments der Glanz deutlich abgeschwächt ist.

35

Beispiel 19: Vergleichsbeispiel

5 150 g Glasplättchen der Zusammensetzung C nach Tabelle 4 mit einer
mittleren Schichtdicke von 900 nm werden in 1,9 l VE-Wasser unter
Rühren auf 75 °C erhitzt. Der pH-Wert wird auf 5,5 eingestellt. Unter
Rühren werden bei 75 °C 180 ml einer salzsauren Aluminiumchloridlösung
(18 g Aluminiumchloridhexahydrat) zugetropft, wobei der pH-Wert mit
10 Natronlauge auf 5 gehalten wird. Nach Beendigung der Zugabe wird noch
2 Stunden bei 75 °C nachgerührt. Die beschichteten Glasplättchen werden
abfiltriert, gewaschen, bei 150 °C getrocknet und 30 min bei 400 °C
entwässert. Nach dem Abkühlen werden die Aluminiumoxid beschichteten
(ca. 5 % Al₂O₃) Glasplättchen nach der in Beispiel 17 angegebenen
15 Vorschrift mit Titandioxid zu einem silberweißen Pigment weiterverarbeitet.

Im Vergleich zu dem Pigment nach dem Stand der Technik aus Beispiel 17
zeigt das Pigment aus Beispiel 19 keinerlei Verbesserung des Glanzes,
gegenüber den Pigmenten mit SiO₂-Schicht zeigt das Pigment einen
wesentlich schwächeren Glanz.
20

Beispiel 20: Prüfung der mechanischen Stabilität

25 Analog Beispiel 9 erfolgt die Prüfung der mechanischen Stabilität.

Die Pigmente aus den Beispielen 12-18 werden einem solchen Verreibtest
unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt und
zeigen, dass nur die erfindungsgemäßen Pigmente mit einer SiO₂-Schicht
30 über eine ausreichende mechanische Stabilität für kosmetische
Anwendungen verfügen.

Tabelle 5: Verreibstabilität

Pigment	Glassorte	SiO ₂ -Schicht	Verreibstabilität
Versuch 12 (Erfindung)	C	ca. 90 nm	1
Versuch 13 (Erfindung)	D	ca. 90 nm	1
Versuch 14 (Erfindung)	C	ca. 9 nm	3
Versuch 15 (Erfindung)	C	ca. 22,5 nm	2

5	Versuch 16 (Erfindung)	C	ca. 45 nm	1
	Versuch 17 (Vergleich)	C	0	5
	Versuch 18 (Vergleich)	C	0	5

Beispiel 21:

10 125 g Glasplättchen (Glas D nach Tabelle 4) mit einer mittleren Schicht-
 dicke von 500 nm werden in 1,75 l VE-Wasser unter Rühren auf 75 °C
 erhitzt. Nun wird mit einer 5 %igen Salzsäure der pH-Wert der Suspension
 auf 8 eingestellt. Anschließend wird eine Natronwasserglaslösung (67 g
 15 Natronwasserglaslösung enthaltend 26,8 % SiO₂ gelöst in 67 g VE-
 Wasser) zugetropft, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zudosieren
 einer 5 %igen Salzsäure konstant bei 7,5 gehalten wird. Nach vollständiger
 Zugabe wird 15 min nachgerührt. Dann wird der pH-Wert der Suspension
 auf 2,8 eingestellt, 15 min nachgerührt und etwa 320 ml einer salzsauen,
 15 %igen Eisenchloridlösung zugetropft, wobei der pH-Wert durch
 20 gleichzeitiges Zutropfen einer 32 %igen Natronlauge konstant gehalten
 wird. Die Koloristik des Pigmentes wird während der Belegung wie in
 Beispiel 10 gemessen. Nach vollständiger Zugabe wird 15 min
 nachgerührt. Das Pigment enthält 10 % gefälltes SiO₂ bezogen auf die
 Glasplättchen.

25 Das Produkt wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet bei 150 °C und
 bei > 700 °C gegläht.

30 Das fertige Pigment wird in einen handelsüblichen Nitrocellulose-Lack
 eingearbeitet und es werden Lackkarten angefertigt. Die Lackkarten zeigen
 ein sehr reines Eisenoxid-Rot mit hohem Glanz.

Beispiel 22:

5 125 g Glasplättchen (Glas D nach Tabelle 4, Partikelgrößen 10 – 60 µm)
mit einer mittleren Schichtdicke von 500 nm werden in 1,75 l VE-Wasser
unter Rühren auf 75 °C erhitzt. Nun wird mit einer 5 %igen Salzsäure der
pH-Wert der Suspension auf 7,5 eingestellt. Anschließend wird eine
10 Natronwasserglaslösung (67 g Natronwasserglaslösung enthaltend 26,8 %
SiO₂ gelöst in 67 g VE-Wasser) zugetropft, wobei der pH-Wert durch
gleichzeitiges Zudosieren einer 5 %igen Salzsäure konstant bei 7,5
gehalten wird. Nach vollständiger Zugabe wird 15 min nachgerührt.
Dann wird der pH-Wert der Suspension auf 1,8 eingestellt, 15 min
nachgerührt und eine salzsaure Zinntetrachlorid-Lösung (2,5 g SnCl₄ * 5
15 H₂O gelöst in 12,5 ml 25 %iger Salzsäure und 70 ml voll entsalztem
Wasser) zugetropft, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen
einer 32 %igen Natronlauge konstant gehalten wird. Nach vollständiger
Zugabe wird 15 min nachgerührt.

Anschließend wird der pH-Wert der Suspension auf 1,8 gehalten und eine
20 wässrige Titantetrachlorid-Lösung (400 g TiCl₄/Liter Lösung) mit einer
Geschwindigkeit von 2 ml/min zudosiert, wobei der pH-Wert durch Zugabe
von Natronlauge bei 1,7-1,9 gehalten wird. Die Koloristik des Pigmentes
wird während der TiO₂-Belegung wie in Beispiel 10 gemessen. Ist der
erforderliche Bunttonwinkel erreicht, wird der pH-Wert durch Zugabe einer
25 32 %igen NaOH langsam auf pH 8 eingestellt und wiederum eine
Natronwasserglaslösung (9,8 g Natronwasserglaslösung enthaltend
26,8 % SiO₂ gelöst in 9,8 g VE-Wasser) zugetropft, wobei der pH-Wert
durch gleichzeitiges Zudosieren einer 5 %igen Salzsäure konstant bei 7,5
gehalten wird. Nach vollständiger Zugabe wird 15 min nachgerührt. Das
30 Volumen der Natronwasserglaslösung muß genau berechnet werden, da
während der Belegung koloristisch keine Farbentwicklung verfolgt werden
kann.

Dann wird der pH-Wert wiederum mit 5 %iger Salzsäure auf pH 1,8
eingestellt und eine wässrige Titantetrachlorid-Lösung (400 g TiCl₄/Liter
Lösung) mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/min zudosiert, wobei der pH-
35 Wert durch Zugabe von Natronlauge bei 1,7-1,9 gehalten wird. Der
Endpunkt der Titration wird anhand des Bunttonwinkels bestimmt.
Das Pigment enthält 10 % gefälltes SiO₂ bezogen auf die Glasplättchen.

Das Produkt wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet bei 150 °C und bei > 700 °C geglüht.

- 5 Das fertige Pigment wird in einen handelsüblichen Nitrocellulose-Lack eingearbeitet und es werden Lackkarten angefertigt. Die Lackkarten zeigen eine sehr reine und brillante Interferenzfarbe mit hohem Glanz.

10

15

20

25

30

35

Patentansprüche

- 5 1. Interferenzpigmente auf der Basis von beschichteten plättchenförmigen Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass sie
- (A) eine Schicht aus SiO_2 mit einer Schichtdicke von 5-350 nm,
- 10 (B) eine hochbrechende Beschichtung mit einem Brechungsindex $n > 1,8$.
- und/oder
- 15 (C) ein Interferenzsystem bestehend aus alternierenden hoch- und niedrigbrechenden Schichten
- und optional
- 20 (D) eine äußere Schutzschicht
- enthalten.
- 25 2. Interferenzpigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den plättchenförmigen Substraten um natürlichen und/oder synthetischen Glimmer, Talkum, Kaolin, plättchenförmige Eisen- oder Aluminiumoxide, Glas-, SiO_2 -, TiO_2 -, Graphitplättchen, synthetische trägerfreie Plättchen, Titannitrid, Titansilicid, Liquid crystal polymers (LCPs), holographische Pigmente, BiOCl und plättchenförmige Mischoxide oder deren Gemische handelt.
- 30 3. Interferenzpigmente nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die plättchenförmigen Substrate Glasplättchen, Glimmerplättchen oder Aluminiumoxidplättchen sind.
- 35 4. Interferenzpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Schicht (A) 30-100 nm beträgt.

5. Interferenzpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht (A) mit Rußpartikeln, Metallpartikeln und/oder Farbpigmenten dotiert ist.
6. Interferenzpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht (B) aus Metalloxiden besteht.
7. Interferenzpigmente nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Metalloxiden um TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , ZnO , Ce_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 , CoO , Co_3O_4 , VO_2 , V_2O_3 , NiO , Titansuboxiden oder deren Gemische handelt.
8. Interferenzpigmente nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht (B) Titandioxid ist.
9. Interferenzpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht (C) alternierend aus hoch- und niedrigbrechenden Schichten besteht.
10. Interferenzpigmente nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht (C) eine Schichtenfolge aus TiO_2 - SiO_2 - TiO_2 aufweist.
11. Interferenzpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie zu Erhöhung der Licht-, Temperatur- und Wetterstabilität eine äußere Schutzschicht (D) aufweisen.
12. Verfahren zur Herstellung der Interferenzpigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung der Substrate nasschemisch durch hydrolytische Zersetzung von Metallsalzen in wässrigem Medium oder im Wirbelbettreaktor durch Gasphasenbeschichtung erfolgt.
13. Verwendung der Interferenzpigmente nach Anspruch 1 in Farben, Lacken, Automobillacken, Pulverlacken, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, keramischen Materialien, Gläsern, Papier, in Tonern für elektrophotographische Druckverfahren, im Saatgut, in

Gewächshausfolien und Zeltplanen, als Absorber bei der Laser-
markierung von Papier und Kunststoffen, in kosmetischen
Formulierungen, zur Herstellung von Pigmentanteigungen mit
Wasser, organischen und/oder wässrigen Lösemitteln, zur
Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten.

5

10

15

20

25

30

35

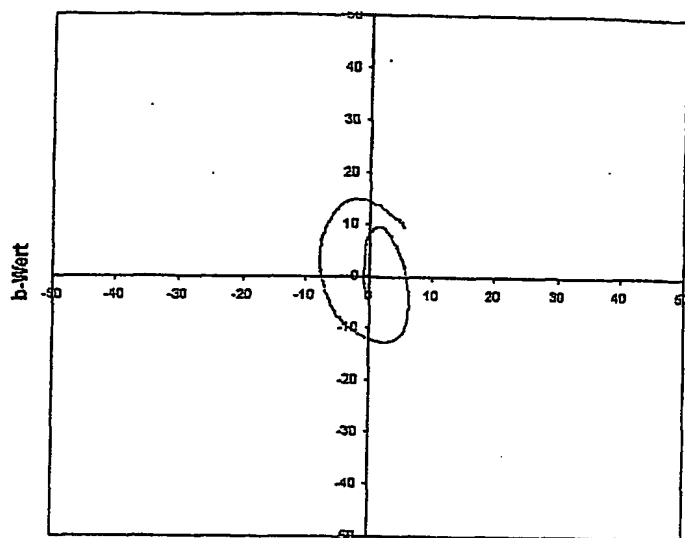


Abbildung 1

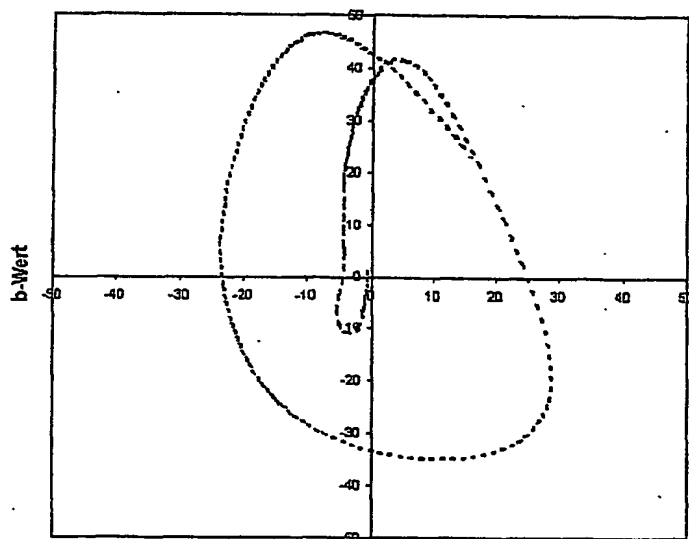


Abbildung 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/13943

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09C1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/30920 A (MERCK PATENT GMBH ; SCHMIDT CHRISTOPH (DE); SCHOEN SABINE (DE); BERNHA) 3 May 2001 (2001-05-03) page 3, line 12 - page 6, line 36 page 8, line 11 - page 9, line 7; claims 1-3,11	1-4,6-9, 12,13
A	WO 98/53011 A (BRUECKNER HANS DIETER ; MERCK PATENT GMBH (DE); SCHMIDT CHRISTOPH (DE)) 26 November 1998 (1998-11-26) page 2, line 8 - page 4, line 14 page 6, line 12 - line 13 page 7, line 9 - page 8, line 19; claims 1-4	1-13
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 April 2004

Date of mailing of the international search report

07/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siebel, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/13943

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	<p>WO 03/006558 A (MERCK PATENT GMBH ; SCHOEN SABINE (DE); AMBROSIUS KLAUS (DE); ANSELMAN) 23 January 2003 (2003-01-23) page 4, line 27 - page 10, line 14 page 13, line 17 - line 30; claims 1-12</p>	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/13943

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0130920	A	03-05-2001	DE 19951869 A1	03-05-2001
			AU 7922600 A	08-05-2001
			WO 0130920 A1	03-05-2001
			EP 1230308 A1	14-08-2002
			JP 2003513139 T	08-04-2003
			US 6692561 B1	17-02-2004
WO 9853011	A	26-11-1998	DE 19618569 A1	13-11-1997
			WO 9853011 A1	26-11-1998
			BR 9710753 A	14-09-1999
			DE 59710448 D1	21-08-2003
			EP 0948572 A1	13-10-1999
			JP 2000517374 T	26-12-2000
			TW 438866 B	07-06-2001
WO 03006558	A	23-01-2003	WO 03006558 A2	23-01-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13943

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09C1/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01/30920 A (MERCK PATENT GMBH ; SCHMIDT CHRISTOPH (DE); SCHOEN SABINE (DE); BERNHA) 3. Mai 2001 (2001-05-03) Seite 3, Zeile 12 - Seite 6, Zeile 36 Seite 8, Zeile 11 - Seite 9, Zeile 7; Ansprüche 1-3,11	1-4, 6-9, 12, 13
A	WO 98/53011 A (BRUECKNER HANS DIETER ; MERCK PATENT GMBH (DE); SCHMIDT CHRISTOPH (DE)) 26. November 1998 (1998-11-26) Seite 2, Zeile 8 - Seite 4, Zeile 14 Seite 6, Zeile 12 - Zeile 13 Seite 7, Zeile 9 - Seite 8, Zeile 19; Ansprüche 1-4	1-13

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. April 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/05/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siebel, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13943

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, A	<p>WO 03/006558 A (MERCK PATENT GMBH ; SCHOEN SABINE (DE); AMBROSIUS KLAUS (DE); ANSELMAN) 23. Januar 2003 (2003-01-23) Seite 4, Zeile 27 - Seite 10, Zeile 14 Seite 13, Zeile 17 - Zeile 30; Ansprüche 1-12</p> <p>-----</p>	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13943

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0130920	A	03-05-2001	DE 19951869 A1	03-05-2001
			AU 7922600 A	08-05-2001
			WO 0130920 A1	03-05-2001
			EP 1230308 A1	14-08-2002
			JP 2003513139 T	08-04-2003
			US 6692561 B1	17-02-2004
WO 9853011	A	26-11-1998	DE 19618569 A1	13-11-1997
			WO 9853011 A1	26-11-1998
			BR 9710753 A	14-09-1999
			DE 59710448 D1	21-08-2003
			EP 0948572 A1	13-10-1999
			JP 2000517374 T	26-12-2000
			TW 438866 B	07-06-2001
WO 03006558	A	23-01-2003	WO 03006558 A2	23-01-2003